

修士学位論文

数値繰り込み群法による斥力型および引力型
アンダーソンモデルにおける近藤効果の研究

指導教授 堀田 貴嗣 教授

平成 27 年 2 月 13 日 提出

首都大学東京大学院

理工学研究科 物理学専攻

学修番号 13879332

氏名 松井 大

目次

1	はじめに	3
1.1	近藤効果	3
1.2	NRG の定義	3
2	アンダーソンハミルトニアン	5
2.1	アンダーソンハミルトニアンの簡単化	5
2.2	対数離散化	8
2.3	ホッピングハミルトニアンへの変換	10
2.4	反復対角化	11
3	数値繰り込み群	14
3.1	数値繰り込み群法の原理	14
3.1.1	0 ステップの計算	14
3.1.2	N ステップの計算	15
3.1.3	物理量の計算	16
3.2	プログラミング	21
3.2.1	プログラムの概要	21
3.2.2	不純物サイトの固有状態とホッピング行列の計算	22
3.2.3	基底の作成	22
3.2.4	ブロック行列の作成と対角化	22
3.2.5	ソーティングと状態のカットオフ	22
3.2.6	物理量の計算	22
3.2.7	ホッピング行列の計算	23
3.2.8	不純物サイトのない場合の計算	23
4	アンダーソンモデルの解析結果	24
4.1	$U > 0$ の場合	24
4.2	$U < 0$ の場合	26
4.3	U と T_K の関係	29
5	まとめと展望	31

1 はじめに

1.1 近藤効果

近藤効果は磁性を持つ微量の不純物が含まれた金属の温度を下げていくとき、電気抵抗がある温度を境に減少から増加に転じる現象である。つまり、電気抵抗がある温度で極小値を持つ。この時の温度を近藤温度と呼ぶ。この現象自体は 1930 年代に知られていた。理論面の研究は 1964 年の近藤による s-d モデルに対する摂動計算から解決の糸口がたった。現在では近藤問題と総称されている。

近藤効果は一般的に、不純物サイトの電子のスピンと伝導電子のスピンがシングレット状態を形成し、不純物スピンが完全に遮蔽される現象を指す。高温の自由電子系では、不純物スピンの状態は上向きと下向きの自由度がある。温度を下げていくと局在電子と伝導電子の混成により、不純物スピンの周囲に反対のスピンを持つ伝導電子が集まり不純物スピンのスピンが遮蔽され始める。近藤温度まで温度が下がると不純物スピンの周囲に集まった伝導電子のスピンが不純物スピンを完全に遮蔽する。これが伝統的なスピン近藤効果のメカニズムである。

1.2 NRG の定義

NRG とは、数値繰り込み群 (Numerical Renormalization Group) の略称である。K.G.Wilson が近藤問題の解決のため 1975 年に提唱した。複数のサイトがある系において厳密対角化を用いて固有状態を求めることを考える。対角化すべきハミルトニアン行列の大きさはサイト数に対して指数関数的に増加する。サイトが多くなるとコンピュータで扱うことが事実上不可能になる。この問題を解決したのが Wilson の考案した数値繰り込み群法である。

近藤問題で重要になるのはほぼ無限に縮退したフェルミ面近傍の自由電子である。Wilson は対数離散化という手法を用いてフェルミ面近傍の低エネルギー励起を担う自由電子を選択的に取り込みながらモデルを離散化し、s-d モデルを 1 次元格子状の強束縛模型にマップした。Wilson はこの模型を数値的に解くために、ハミルトニアンを N サイトと $N + 1$ サイトのハミルトニアンに関する漸化式の形に書き直し、対角化を行いつつサイト数を逐次増やす方法を取った。

Wilson はフェルミ面近傍の低エネルギー状態のみが重要であることに着目し、サイト数とともに指数関数的に増える状態のうち、高エネルギーに相当する状態を落としつつ行

列の次元を一定に保ったまま計算を進めるという巧みな手法を編み出した。これにより、最終的に低エネルギー状態を正しく記述する有効ハミルトニアンを得ることに成功し、限られた計算機リソースを用いて近藤効果において起こっていることを数値計算により示すことができるようになった。

2 アンダーソンハミルトニアン

2.1 アンダーソンハミルトニアンの簡単化

非磁性体の金属中に 1 つだけ不純物サイトがある場合のアンダーソンハミルトニアンは

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_A \equiv & \sum_{\mathbf{k}\sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{k}\sigma} (V_{\mathbf{k}d} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{d\sigma} + V_{\mathbf{k}d}^* c_{d\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma}) \\ & + \sum_{\sigma} \epsilon_d c_{d\sigma}^\dagger c_{d\sigma} + U (c_{d\uparrow}^\dagger c_{d\uparrow}) (c_{d\downarrow}^\dagger c_{d\downarrow}) \end{aligned} \quad (2.1)$$

で表される。ここで、 $\epsilon_{\mathbf{k}}, \epsilon_d$ はそれぞれフェルミエネルギーを基準とした自由電子と局在電子の運動エネルギーを表す。問題に入る前に s-d ハミルトニアンとの違いについて補足する。s-d ハミルトニアン \mathcal{H}_{s-d} は

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{s-d} = & \sum_{\mathbf{k}\sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} \\ & + \frac{J}{2N} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \left\{ \left(c_{\mathbf{k}'\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow} - c_{\mathbf{k}'\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\downarrow} \right) S_z + c_{\mathbf{k}'\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\downarrow} S_- + c_{\mathbf{k}'\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow} S_+ \right\} \end{aligned} \quad (2.2)$$

と表される。ここで、 J は交換相互作用であり、 $J = 8V^2/U$ で表される。 N は電子数を表す。(2.1) 式で表されるアンダーソンハミルトニアンにおいて、混成項 $|V|$ が十分小さく $U \gg |V|$ とみなせる場合、 V に関する 2 次摂動で s-d ハミルトニアンに帰着される。次に、アンダーソンハミルトニアンの簡単化のための準備を行う。(2.1) 式のアンダーソンハミルトニアン第 4 項の演算子に関して、

$$\begin{aligned} & \sum_{\sigma} \left(c_{d\sigma}^\dagger c_{d\sigma} - 1 \right)^2 \\ &= \sum_{\sigma} \left[\left(c_{d\sigma}^\dagger c_{d\sigma} \right)^2 - 2c_{d\sigma}^\dagger c_{d\sigma} + 1 \right] \\ &= (c_{d\uparrow}^\dagger c_{d\uparrow})^2 + (c_{d\downarrow}^\dagger c_{d\downarrow})^2 + 2c_{d\uparrow}^\dagger c_{d\uparrow} c_{d\downarrow}^\dagger c_{d\downarrow} - 2c_{d\uparrow}^\dagger c_{d\uparrow} - 2c_{d\downarrow}^\dagger c_{d\downarrow} + 1 \end{aligned} \quad (2.3)$$

ここで、

$$\begin{aligned} (c_{d\uparrow}^\dagger c_{d\uparrow})^2 &= c_{d\uparrow}^\dagger c_{d\uparrow} c_{d\uparrow}^\dagger c_{d\uparrow} \\ &= c_{d\uparrow}^\dagger (1 - c_{d\uparrow}^\dagger c_{d\uparrow}) c_{d\uparrow} \\ &= c_{d\uparrow}^\dagger c_{d\uparrow} - c_{d\uparrow}^\dagger c_{d\uparrow} c_{d\uparrow}^\dagger c_{d\uparrow} \\ &= c_{d\uparrow}^\dagger c_{d\uparrow} \end{aligned} \quad (2.4)$$

が成り立つので (\downarrow スピンも同様)、(2.3) 式は

$$\begin{aligned} & (c_{d\mu}^\dagger c_{d\mu} - 1)^2 \\ &= -c_{d\mu}^\dagger c_{d\mu} + 2(c_{d\uparrow}^\dagger c_{d\uparrow})(c_{d\downarrow}^\dagger c_{d\downarrow}) + 1 \end{aligned} \quad (2.5)$$

となるので、(2.1) 式の第 4 項に代入すると、

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_A \equiv & \sum_{\mathbf{k}\sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + \left(\epsilon_d + \frac{1}{2}U \right) \sum_{\sigma} c_{d\sigma}^\dagger c_{d\sigma} + \\ & \sum_{\mathbf{k}\sigma} (V_{\mathbf{k}d} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{d\sigma} + V_{\mathbf{k}d}^* c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma}) + \frac{1}{2}U \sum_{\sigma} (c_{d\sigma}^\dagger c_{d\sigma} - 1)^2 - \frac{1}{2}U \end{aligned} \quad (2.6)$$

となる。そこで、次のような単純化を考える。

”エネルギーが $-D$ から D までの広がりを持つ等方的なただ一つの伝導帯を考え、フェルミ面は完全にこの中に納まると考える。”

このようにすると $l = m = 0$ の波だけを取り扱えばよく、 $\epsilon_{\mathbf{k}}, V_{\mathbf{k}d}$ は $|\mathbf{k}|$ のみに依存する。さらに問題を単純化するために、定数項を落とし、波数表示をエネルギー表示に書き換えるという処理を行う。 $a_{\mathbf{k}}$ が連続な演算子であるとすると、

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}}^\dagger c_{\mathbf{k}} &\longrightarrow \int d^3k \epsilon_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}}, \\ \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}d} c_{\mathbf{k}} &\longrightarrow \left(\frac{\Omega_0}{(2\pi)^3} \right)^{\frac{1}{2}} \int d^3k V_{\mathbf{k}d} a_{\mathbf{k}} \end{aligned} \quad (2.7)$$

となる。ここで Ω_0 は系の体積を表す。次に $a_{\mathbf{k}}$ に対して球面調和関数で展開する。

$$\begin{aligned} a_{\mathbf{k}} &= \frac{1}{k} \sum_{lm} a_{klm} Y_{lm}(\hat{k}), \\ a_{klm} &= k \int d\Omega_{\hat{k}} Y_{lm}^*(\hat{k}) a_{\mathbf{k}} \end{aligned} \quad (2.8)$$

これらの演算子が $\epsilon_{\mathbf{k}} = \epsilon_k, V_{\mathbf{k}d} = V_{kd}$ で表されることより、

$$\int d^3k \epsilon_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}} = \sum_{lm} \int dk \epsilon_k a_{klm}^\dagger a_{klm} \quad (2.9)$$

$$\left(\frac{\Omega_0}{(2\pi)^3} \right)^{\frac{1}{2}} \int d^3k V_{\mathbf{k}d} a_{\mathbf{k}} = \left(\frac{\Omega_0}{2\pi^2} \right)^{\frac{1}{2}} \int dk V_{kd} a_{k00} \quad (2.10)$$

となる。(2.10) 式で a_{k00} となるのは上記で述べた等方性より、方位量子数を l 、磁気量子数を m とすると、 $l = m = 0$ のみを考えればよいためである。以下では $a_{k00} \equiv a_k$ と省略して表記する。

次に $\epsilon = \epsilon_k$ である時に $a_\epsilon = d\epsilon_k/dk^{1/2}$ で定義されるエネルギー表示を導入する。これにより、

$$\{a_\epsilon, a_{\epsilon'}^\dagger\} = \left(\frac{d\epsilon_k}{dk}\right)^{-1} \delta(k - k') = \delta(\epsilon - \epsilon') \quad (2.11)$$

となる。フェルミレベルに関して $-D \sim D$ のエネルギーのカットオフを導入すると、

$$\begin{aligned} \int dk a_k^\dagger a_k &= \int dk \left(\frac{d\epsilon_k}{dk}\right) a_\epsilon^\dagger a_\epsilon \\ &= \int_{-D}^D \epsilon a_\epsilon^\dagger a_\epsilon d\epsilon \end{aligned} \quad (2.12)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\Omega_0}{2\pi^2}\right)^{\frac{1}{2}} \int dk V_{kd} a_k &= \left(\frac{\Omega_0}{2\pi^2}\right)^{\frac{1}{2}} \int dk V_{kd} \left(\frac{d\epsilon_k}{dk}\right)^{\frac{1}{2}} a_\epsilon \\ &= \left(\frac{\Omega_0}{2\pi^2}\right)^{\frac{1}{2}} \int_{-D}^D k_\epsilon d\epsilon \left(\frac{dk}{d\epsilon}\right)^{\frac{1}{2}} V_d(\epsilon) a_\epsilon \end{aligned} \quad (2.13)$$

となる。ここで、スピンのごとの 1 電子状態密度

$$\rho(\epsilon) = \left(\frac{\Omega_0}{2\pi^2}\right) k^2 \frac{dk}{d\epsilon} \quad (2.14)$$

を使うと、

$$\left(\frac{\Omega_0}{2\pi^2}\right)^{\frac{1}{2}} \int k dk V_{kd} = \int_{-D}^D d\epsilon \{\rho(\epsilon)\}^{\frac{1}{2}} V_d(\epsilon) a_\epsilon \quad (2.15)$$

となる。(2.12) 式と (2.15) 式からエネルギー表示によるアンダーソンハミルトニアン

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_A &= \sum_\sigma \int_{-D}^D \epsilon a_{\epsilon\sigma}^\dagger a_{\epsilon\sigma} d\epsilon + \left(\epsilon_d + \frac{1}{2}U\right) \sum_\sigma c_{d\sigma}^\dagger c_{d\sigma} + \frac{1}{2} \frac{U}{D} \sum_\sigma (c_{d\sigma}^\dagger c_{d\sigma} - 1)^2 \\ &\quad + \sum_\sigma \int_{-D}^D d\epsilon [\rho(\epsilon)]^{\frac{1}{2}} [V_d(\epsilon) a_{\epsilon\sigma}^\dagger c_{d\sigma} + V_d^*(\epsilon) c_{d\sigma}^\dagger a_{\epsilon\sigma}] \end{aligned} \quad (2.16)$$

が導かれる。

ρ と V_d のエネルギー依存性を無視し、 V_d をフェルミレベルでの値に置き換えることによ

り (2.16) 式を更に単純化する。以上より最終的な連続波数形式で表されるハミルトニアンは

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_A = & D \sum_{\sigma} \left[\int_{-1}^1 k a_{k\sigma}^{\dagger} a_{k\sigma} dk + \frac{1}{D} \left(\epsilon_d + \frac{1}{2} U \right) c_{d\sigma}^{\dagger} c_{d\sigma} + \frac{1}{2} \frac{U}{D} (c_{d\sigma}^{\dagger} c_{d\sigma} - 1)^2 \right. \\ & \left. + \left(\frac{\Gamma}{\pi D} \right)^{\frac{1}{2}} \int_{-1}^1 dk (a_{k\sigma}^{\dagger} c_{d\sigma} + c_{d\sigma}^{\dagger} a_{k\sigma}) \right] \end{aligned} \quad (2.17)$$

となる。ここで、

$$\Gamma \equiv \pi \rho V_d^2 \quad (2.18)$$

である。

2.2 対数離散化

(2.17) 式で記述される系における不純物サイトの寄与を計算するために、 k 空間の対数分割を行う。カットオフ・パラメーター $\Lambda (> 1)$ を導入する。これを用いて $-1 < k < 1$ の範囲で分割する。 $k > 0$ の場合 n 番目の分割範囲は $\Lambda^{-(n+1)}$ から Λ^{-n} であり、 $k < 0$ の場合 n 番目の分割範囲は $-\Lambda^{-n}$ から $-\Lambda^{-(n+1)}$ である。また、 $\Lambda = 1$ で連続となる。区間 n の分割の細かさは、 Λ が大きいほど荒くなり、 Λ が 1 に近いほど細くなる。

次に、上記のように分割された区間においてフーリエ級数を用いて次のような正規直交完全系を定義する。

$$\psi_{np}^{\pm} = \frac{\Lambda^{n/2}}{(1 - \Lambda^{-1})^{1/2}} \exp(\pm i \omega_n p k) \quad (2.19)$$

(2.19) 式は $\Lambda^{-(n+1)} < \pm k < \Lambda^{-n}$ 以外の範囲では 0 であるとする。 p はフーリエ級数の添え字であり、 $-\infty < p < +\infty$ の値をとる。 ψ の肩についている \pm の符号は k の正または負の範囲で定義された基底関数であることを意味する。 ω_n は n 番目の区間の基本フーリエ周波数であり、

$$\omega_n \equiv \frac{2\pi}{\Lambda^{-n} - \Lambda^{-(n+1)}} = \frac{2\pi \Lambda^n}{1 - \Lambda^{-1}} \quad (2.20)$$

で定義される。演算子 $a_{k\sigma}$ はこの基底を用いて次のように展開できる。

$$a_{k\sigma} = \sum_{np} [a_{np\sigma} \psi_{np}^{+}(k) + b_{np\sigma} \psi_{np}^{-}(k)] \quad (2.21)$$

$$a_{np\sigma} \equiv \int_{-1}^1 dk [\psi_{np}^+(k)]^* a_{k\sigma} \quad (2.22)$$

$$b_{np\sigma} \equiv \int_{-1}^1 dk [\psi_{np}^-(k)]^* a_{k\sigma} \quad (2.23)$$

$a_{np\sigma}$ と $b_{np\sigma}$ は以下の一般的な反交換関係に従う独立した離散的な電子の完全な集合の生成消滅演算子である。

$$\{a_{np\sigma}, a_{n'p'\sigma'}\} = \delta_{nn'} \delta_{pp'} \delta_{\sigma\sigma'} \quad (2.24)$$

$$\{b_{np\sigma}, b_{n'p'\sigma'}\} = \delta_{nn'} \delta_{pp'} \delta_{\sigma\sigma'} \quad (2.25)$$

(2.17) 式のハミルトニアンは演算子 $a_{k\sigma}$ の代わりに不連続な演算子 $a_{np\sigma}$ を用いて以下のように展開できる。

$$\begin{aligned} \int_{-1}^1 k a_{k\sigma}^\dagger a_{k\sigma} dk &= \frac{1}{2} (1 + \Lambda^{-1}) \sum_{np} \Lambda^{-n} (a_{np\sigma}^\dagger a_{np\sigma} - b_{np\sigma}^\dagger b_{np\sigma}) \\ &+ \frac{1 - \Lambda^{-1}}{2\pi i} \sum_n \sum_{p \neq p'} \frac{\Lambda^{-n}}{p' - p} (a_{np\sigma}^\dagger a_{np'\sigma} - b_{np\sigma}^\dagger b_{np'\sigma}) \exp \frac{2\pi i (p' - p)}{1 - \Lambda^{-1}} \end{aligned} \quad (2.26)$$

$$\int_{-1}^1 a_{k\sigma} dk = (1 - \Lambda^{-1})^{1/2} \sum_n \Lambda^{-n/2} (a_{n0\sigma} + b_{n0\sigma}) \quad (2.27)$$

(2.27) と (2.17) より、不純物サイトは演算子 a_{n0} と b_{n0} にのみ直接結合する。 $p \neq 0$ における演算子 a_{np} と b_{np} は (2.26) 式の第 2 項より演算子 a_{n0} と b_{n0} のみに結合する。 $(1 - \Lambda^{-1})/2\pi$ によりこの結合は Λ が 1 に近い時は小さくなる。

ここで、(2.27) 式の $p \neq 0$ における演算子 a_{np} と b_{np} を含む項を無視するという近似を行う。近藤問題の計算では Λ が 3 程度の時に良い近似となっていることが示されている。 \mathcal{H}_A の近似の結果は、

$$\begin{aligned} \frac{\mathcal{H}_A}{D} &\simeq \sum_{\sigma} \left[\frac{1}{2} (1 + \Lambda^{-1}) \sum_{n=0}^{\infty} \Lambda^{-n} (a_{n\sigma}^\dagger a_{n\sigma} - b_{n\sigma}^\dagger b_{n\sigma}) \right. \\ &+ \frac{1}{D} \left(\epsilon_d + \frac{1}{2} U \right) c_{d\sigma}^\dagger c_{d\sigma} + \left(\frac{2\Gamma}{\pi D} \right)^{\frac{1}{2}} (f_{0\sigma}^\dagger c_{d\sigma} + c_{d\sigma}^\dagger f_{0\sigma}) \\ &\left. + \frac{1}{2} \frac{U}{D} (c_{d\sigma}^\dagger c_{d\sigma} - 1)^2 \right] \end{aligned} \quad (2.28)$$

である。ここで、(2.27) 式を用いて次の新たな演算子を定義した。

$$f_{0\sigma} = \left[\frac{1}{2} (1 + \Lambda^{-1}) \right]^{\frac{1}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} \Lambda^{-\frac{n}{2}} (a_{n\sigma} + b_{n\sigma})$$

$$\equiv \frac{1}{\sqrt{2}} \int_{-1}^1 dk a_{k\sigma} \quad (2.29)$$

(2.28) 式と (2.29) 式において、演算子 a_{n0} と b_{n0} の下付き文字の 0 は省略してある。これ以降も同様に省略することにする。(2.29) 式の $1/\sqrt{2}$ は $f_{0\sigma}$ が $\{f_{0\sigma}, f_{0\sigma'}\} = \delta_{\sigma\sigma'}$ を満たすようにするための規格化定数である。

連続波数形式のハミルトニアン (2.17) から離散波数形式のハミルトニアン (2.28) に変換する際、本質的には $\pm\Lambda^{-n}$ の離散的なエネルギーの組に対する可能なエネルギー -1 から $+1$ の全ての電子を差し替えている。この過程においてエネルギーはフェルミレベルに近づく。そのエネルギーは系が低温になること ($k_B T \ll D$) を決定する。電子のエネルギーが異なる大きさの順番に明確に分割されており、それぞれのエネルギーがアンダーソンハミルトニアンの摂動の解に見られる対数発散に等しく寄与するために対数離散化を行っている。

2.3 ホッピングハミルトニアンへの変換

(2.28) 式において、不純物は演算子 f_0 とのみ結合する。 f_0 は本質的に不純物サイトにおける伝導電子の演算子である。 $(a_{n\sigma}, b_{n\sigma})$ の演算子の組から新たな正規直交系の演算子の組 $(f_{n\sigma})$ と (2.29) で与えられる $f_{0\sigma}$ へユニタリー変換すると便利である。 $(f_{n\sigma})$ の組み合わせは無限に存在する。(2.28) 式の伝導電子の運動エネルギーは演算子 $(a_{n\sigma}, b_{n\sigma})$ において対角であるため、この演算子の組からのどのような変換も他の演算子と結合する演算子 $(f_{n\sigma})$ へ導かれる。演算子 $(f_{n\sigma})$ が最近接の結合を示すような変換を選ぶのが最も良い。すなわち、 $f_{n\sigma}$ は $f_{(n+1)\sigma}$ とのみ結合する。 \mathcal{H}_A の離散的な近似は

$$\begin{aligned} \frac{\mathcal{H}_A}{D} = & \sum_{\sigma} \left[\frac{1}{2} (1 + \Lambda^{-1}) \sum_{n=0}^{\infty} \Lambda^{-n/2} \xi_n \left(f_{n\sigma}^{\dagger} f_{(n+1)\sigma} + f_{(n+1)\sigma}^{\dagger} f_{n\sigma} \right) \right. \\ & + \frac{1}{D} \left(\epsilon_d + \frac{1}{2} U \right) c_{d\sigma}^{\dagger} c_{d\sigma} + \left(\frac{2\Gamma}{\pi D} \right)^{\frac{1}{2}} \left(f_{0\sigma}^{\dagger} c_{d\sigma} + c_{d\sigma}^{\dagger} f_{0\sigma} \right) \\ & \left. + \frac{1}{2} \frac{U}{D} \left(c_{d\sigma}^{\dagger} c_{d\sigma} - 1 \right)^2 \right] \quad (2.30) \end{aligned}$$

となる。 ξ_n は Λ に依存する 1 のオーダーの係数であり、

$$\xi_n = (1 - \Lambda^{-n-1}) (1 - \Lambda^{-2n-1})^{-1/2} (1 - \Lambda^{-2n-3})^{-1/2} \quad (2.31)$$

で与えられる。これは n が十分大きな場合、1 で置き換えることができる。

(2.28) 式のハミルトニアンからホッピング形式 (2.30) 式への変換は近似ではなく厳密

な変換である。後で参照するために演算子 f_1 と f_2 を以下に示す。 f_0 は (2.29) 式で定義されている。

$$f_{1\sigma} = \left\{ \frac{1}{2} (1 - \Lambda^{-3}) \right\}^{\frac{1}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} \Lambda^{-\frac{3n}{2}} (a_{n\sigma} - b_{n\sigma}) \quad (2.32)$$

$$f_{2\sigma} = \left(\frac{1}{2} \Lambda \right)^{\frac{1}{2}} \frac{(1 - \Lambda^{-5})}{(1 - \Lambda^{-2})} \sum_{n=0}^{\infty} \left[(1 - \Lambda^{-3}) \Lambda^{-\frac{5n}{2}} - (1 - \Lambda^{-1}) \Lambda^{-\frac{n}{2}} \right] (a_{n\sigma} + b_{n\sigma}) \quad (2.33)$$

一般的な規則そして、 f_n の表現は n が偶数のときは $(a_n + b_n)$ の組み合わせのみを、 n が奇数のときは $(a_n - b_n)$ の組み合わせのみを含むとする。

2.4 反復対角化

ホッピング・ハミルトニアンを解くために、以下に示すハミルトニアンの級数 H_N を定義する。

$$\begin{aligned} H_N \equiv & \Lambda^{(N-1)/2} \sum_{\sigma} \left[\sum_{n=0}^{N-1} \Lambda^{-n/2} \xi_n \left(f_{n\sigma}^{\dagger} f_{(n+1)\sigma} + f_{(n+1)\sigma}^{\dagger} f_{n\sigma} \right) \right. \\ & + \tilde{\delta}_d c_{d\sigma}^{\dagger} c_{d\sigma} + \tilde{\Gamma}^{1/2} \left(f_{0\sigma}^{\dagger} c_{d\sigma} + c_{d\sigma}^{\dagger} f_{0\sigma} \right) \\ & \left. + \tilde{U} \left(c_{d\sigma}^{\dagger} c_{d\sigma} - 1 \right)^2 \right] \end{aligned} \quad (2.34)$$

ここで、簡単のために以下の定義を行った。

$$\tilde{\delta}_d = \left(\frac{2}{1 + \Lambda^{-1}} \right) \frac{1}{D} \left(\epsilon_d + \frac{1}{2} U \right) \equiv \tilde{\epsilon}_d + \tilde{U} \quad (2.35)$$

$$\tilde{U} = \left(\frac{2}{1 + \Lambda^{-1}} \right) \frac{U}{2D} \quad (2.36)$$

$$\tilde{\Gamma} = \left(\frac{2}{1 + \Lambda^{-1}} \right)^2 \frac{2\Gamma}{\pi D} = \left(\frac{2}{1 + \Lambda^{-1}} \right)^2 \frac{2\rho |V_d|^2}{D} \quad (2.37)$$

\mathcal{H}_A に対する完全に離散的な近似は以下の極限で再現される。

$$\mathcal{H}_A = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{2} (1 + \Lambda^{-1}) D \Lambda^{-\frac{N-1}{2}} H_N \quad (2.38)$$

(2.34) 式のスケールの因子 $\Lambda^{(N-1)/2}$ は、 H_N における $\left(f_{n\sigma}^{\dagger} f_{(n+1)\sigma} + f_{(n+1)\sigma}^{\dagger} f_{n\sigma} \right)$ の係数で表わされる最少エネルギーのスケールが 1 のオーダーになるように導入されたもので

ある。エネルギーがおおよそ $\Lambda^{-(N-1)/2}D$ である \mathcal{H}_A の多電子のエネルギーレベルの構造に関する情報は、エネルギーがおおよそ 1 である H_N のエネルギーレベルの構造の中に含まれている。ここで、ハミルトニアン H_N のエネルギーレベルは基底状態を基準とした値である。

(2.34) 式は次の漸化式を満たす。

$$H_{N+1} = \Lambda^{1/2} H_N + \xi_N \sum_{\sigma} \left[f_{N\sigma}^{\dagger} f_{(N+1)\sigma} + f_{(N+1)\sigma}^{\dagger} f_{N\sigma} \right] \quad (2.39)$$

(H_N) を定義した要点は、(2.39) 式を用いて H_N と同様に与えられた H_{N+1} の多粒子の固有状態と固有エネルギーの再帰的な手続きを構成できるという点である。最初のハミルトニアン H_0 (H_N で $N = 0$ としたもの) は演算子 f_0 と $c_{d\sigma}$ のみを含む。

$$H_0 = \Lambda^{-1/2} \sum_{\sigma} \left[\tilde{\delta}_d c_{d\sigma}^{\dagger} c_{d\sigma} + \tilde{\Gamma}^{1/2} \left(f_{0\sigma}^{\dagger} c_{d\sigma} + c_{d\sigma}^{\dagger} f_{0\sigma} \right) + \tilde{U} \left(c_{d\sigma}^{\dagger} c_{d\sigma} - 1 \right)^2 \right] \quad (2.40)$$

このハミルトニアン H_0 の固有状態と固有エネルギーは直ちに計算できる。再帰的な手続きを繰り返し用いることでハミルトニアン (H_N) の全体を解くことができる。(2.40) 式は次のように計算できる。

$$H_0 = \Lambda^{-1/2} \sum_{\sigma} \left[\tilde{\Gamma}^{1/2} \left(f_{0\sigma}^{\dagger} c_{d\sigma} + c_{d\sigma}^{\dagger} f_{0\sigma} \right) + 4\tilde{U} n_{d\uparrow} n_{d\downarrow} + \tilde{\epsilon}_d (n_{d\uparrow} + n_{d\downarrow}) \right] \quad (2.41)$$

ここで、 $n_{d\uparrow}, n_{d\downarrow}$ は不純物サイトに対する数演算子であり、 $n_{d\sigma} \equiv c_{d\sigma}^{\dagger} c_{d\sigma}$ である。式の表記を簡潔にするため、係数および演算子を次のように置換する。

$$\left. \begin{aligned} \xi_N &\equiv t_N \\ \Lambda^{-1/2} \tilde{\Gamma}^{1/2} &\equiv V \\ 4\Lambda^{-1/2} \tilde{U} &\equiv U \\ \Lambda^{-1/2} \tilde{\epsilon}_d &\equiv \epsilon_d \\ f_{N\sigma} &\equiv c_{N\sigma} \\ c_{d\sigma} &\equiv d_{\sigma} \end{aligned} \right\} \quad (2.42)$$

H_N および H_0 は次のように書き換えられる。

$$H_{N+1} = \Lambda^{\frac{1}{2}} H_N + t_N \sum_{\sigma} \left(c_{N+1\sigma}^{\dagger} c_{N\sigma} + c_{N\sigma}^{\dagger} c_{N+1\sigma} \right) \quad (2.43)$$

$$H_0 = V \sum_{\sigma} \left(c_{1\sigma}^{\dagger} d_{\sigma} + d_{\sigma}^{\dagger} c_{1\sigma} \right) + U n_{d\uparrow} n_{d\downarrow} + \epsilon_d (n_{d\uparrow} + n_{d\downarrow}) \quad (2.44)$$

再帰的手続きの基本的な仕組みについて説明する。 $|l, N\rangle, (l = 0, 1, 2, \dots, L_N)$ が H_N の固有状態を表わし、 $l = 0$ は基底状態を表すとする。 H_N は $2(N+2)$ 個のフェルミオン

の演算子 $d_\sigma, c_{0\sigma}, \dots, c_{N\sigma}$ を持つ。それぞれのフェルミオンの演算子は電子が存在するか空であるかの 2 状態を持つので、 $L_N = 2^{2(N+2)} - 1$ となる。全てのエネルギー準位 $E(l, N)$ と全ての行列要素 $\langle l, N | c_{n\sigma}^\dagger | l', N \rangle$ が既知であるとする。状態 $|l, N\rangle$ のそれぞれから次の 4 状態が作られる。

$$\left. \begin{aligned} |1, l, N\rangle &\equiv |l, N\rangle \\ |2, l, N\rangle &\equiv c_{N+1\uparrow}^\dagger |l, N\rangle \\ |3, l, N\rangle &\equiv c_{N+1\downarrow}^\dagger |l, N\rangle \\ |4, l, N\rangle &\equiv c_{N+1\uparrow}^\dagger c_{N+1\downarrow}^\dagger |l, N\rangle \end{aligned} \right\} \quad (2.45)$$

$4(1 + L_N)$ 状態が H_{N+1} の空間を張る正規直交基底を生成する。(2.43) 式を $\langle i', l', N |$ と $|i, l, N\rangle$ の間に挟むことで H_{N+1} の行列要素を計算できる。(2.45) 式の 4 状態は固有値 $E(l, N)$ に属する H_N の固有状態である。 $c_{N+1\sigma}$ または $c_{N+1\sigma}^\dagger$ は同じラベル l とのみ繋がり、かつ $\langle i', l', N | c_{N+1\sigma}^\dagger | i, l, N \rangle$ のような行列要素はラベル l に依存しないので、 $\langle i' | c_{N+1\sigma}^\dagger | i \rangle$ のように略記できる。例えば、 $\langle 2, l', N | c_{N+1\uparrow}^\dagger | 1, l, N \rangle \equiv \langle 2 | c_{N+1\uparrow}^\dagger | 1 \rangle = 1$ のように書ける。 $c_{N\sigma}$ または $c_{N\sigma}^\dagger$ は i や i' といった異なる値を持つ状態とは繋がらない。そして、 $\langle i', l', N | c_{N\sigma} | i, l, N \rangle = \langle l', N | c_{N\sigma} | l, N \rangle$ である。したがって、

$$\begin{aligned} \langle i', l', N | H_{N+1} | i, l, N \rangle &= \Lambda^{\frac{1}{2}} E(l, N) \delta_{ii'} \delta_{ll'} + t_N \left(\langle l', N | c_{N\sigma}^\dagger | l, N \rangle \langle i' | c_{N+1\sigma} | i \rangle \right. \\ &\quad \left. + \langle i' | c_{N+1\sigma}^\dagger | i \rangle \langle l', N | c_{N\sigma} | l, N \rangle \right) \end{aligned} \quad (2.46)$$

となる。 $E(l, N)$ と $\langle l', N | c_{N\sigma}^\dagger | l, N \rangle$ に関する情報は H_{N+1} の行列を評価するには十分である。この行列を対角化すると H_{N+1} の新たな固有状態 $|l, N+1\rangle, (l = 0, 1, \dots, L_{N+1})$ と固有エネルギー $E(l, N+1)$ が得られる。さらに、 $\langle l, N+1 | c_{N+1\sigma}^\dagger | l', N+1 \rangle$ を計算することができる。この情報は次のステップの H_{N+2} を計算するときに使う。

3 数値繰り込み群

3.1 数値繰り込み群法の原理

3.1.1 0 ステップの計算

0 ステップ目、すなわち、不純物サイトに伝導帯の状態を 1 つ付加するときのハミルトニアンは、

$$H_0 = V \sum_{\sigma} \left(c_{1\sigma}^{\dagger} d_{\sigma} + d_{\sigma}^{\dagger} c_{1\sigma} \right) + U n_{d\uparrow} n_{d\downarrow} + \epsilon_d (n_{d\uparrow} + n_{d\downarrow}) \quad (3.1)$$

である。ここで、 $d_{\sigma}^{\dagger}, d_{\sigma}$ はそれぞれ局在サイトの生成消滅演算子を表し、 $c_{1\sigma}^{\dagger}, c_{1\sigma}$ は伝導帯の電子の生成消滅演算子を表す。また、伝導帯のエネルギーの幅の半分である D を 1 とした。このハミルトニアンの行列表示は、

$$\begin{aligned} & \langle i', M' | H_0 | i, M \rangle \\ &= V \sum_{\sigma} \left[\langle i' | c_{1\sigma}^{\dagger} | i \rangle \langle M' | d_{\sigma} | M \rangle \theta_i + \langle M' | d_{\sigma}^{\dagger} | M \rangle \langle i' | c_{1\sigma} | i \rangle \theta_{i'} \right] \\ &+ \delta_{i'i} \delta_{M'M} (U + n_d \epsilon_d) \end{aligned} \quad (3.2)$$

である。ここで、 $|M\rangle, |i\rangle$ はそれぞれ局在サイトと伝導帯の状態を表し、 $|i, M\rangle$ は局在サイトと伝導サイトから生成した基底を表す。また、 $\theta_i, \theta_{i'}$ は演算子と状態ベクトルを交換する際のフェルミオンの符号を表し、 n_d は局在サイトの電子数を表す。第 1 項の和の中にある行列はホッピング行列と呼び、電子の跳び移りを表す行列である。 $\langle M' | d_{\sigma} | M \rangle, \langle M' | d_{\sigma}^{\dagger} | M \rangle$ については、あらかじめ計算しておく必要がある。

次に、このハミルトニアンの行列を対角化し、固有エネルギーと固有ベクトルが求められたとする。この時、 n 番目の固有エネルギーを E_{0n} 、 n 番目の固有ベクトルを $|n\rangle$ で表すと、

$$|n\rangle = \sum_{i,m} A_{iM}^n |i\rangle |M\rangle \quad (3.3)$$

と表される。ここで、 A_{iM}^n は E_{0n} に対応する固有ベクトル $|n\rangle$ の $4i + M$ 番目の成分を表す。

最後に、次のステップ (1 ステップ) で使用するホッピング行列を計算する必要がある。それは、 $\langle n' | c_{1\sigma} | n \rangle$ と表され、次のように計算できる。

$$\langle n' | c_{1\sigma} | n \rangle = \sum_{i,i',M,M'} A_{i'M'}^{n'} A_{iM}^n \langle i' | \langle M' | c_{1\sigma} | i \rangle | M \rangle \quad (3.4)$$

ここで、

$$|vac.\rangle \equiv |0\rangle, \quad |\uparrow\rangle \equiv |1\rangle, \quad |\downarrow\rangle \equiv |2\rangle, \quad |\uparrow\downarrow\rangle \equiv |3\rangle \quad (3.5)$$

と定義する。ここで、 $|vac.\rangle$ は真空状態、 $|\uparrow\rangle$ は上向きスピンの1つある状態、 $|\downarrow\rangle$ は下向きスピンの1つある状態、 $|\uparrow\downarrow\rangle$ は上向きと下向きのスピンの1つずつある状態を表す。これにより、

$$\begin{aligned} \langle 0|c_{1\uparrow}|1\rangle &= 1, \langle 2|c_{1\uparrow}|3\rangle = 1, \\ \langle 0|c_{1\downarrow}|2\rangle &= 1, \langle 1|c_{1\downarrow}|3\rangle = -1 \end{aligned} \quad (3.6)$$

と計算できるので、

$$\begin{aligned} \langle n'|c_{1\uparrow}|n\rangle &= \sum_{M,M'} \left(A_{0M'}^{n'} A_{1M}^n \langle M'|M\rangle + A_{2M'}^{n'} A_{3M}^n \langle M'|M\rangle \right) \\ &= \sum_M \left(A_{0M}^{n'} A_{1M}^n + A_{2M}^{n'} A_{3M}^n \right) \end{aligned} \quad (3.7)$$

同様に、

$$\langle n'|c_{1\downarrow}|n\rangle = \sum_M \left(A_{0M}^{n'} A_{2M}^n - A_{1M}^{n'} A_{3M}^n \right) \quad (3.8)$$

となる。

3.1.2 N ステップの計算

N ステップのハミルトニアンは、

$$H_N = \Lambda^{\frac{1}{2}} H_{N-1} + \xi_N \sum_{\sigma} \left(c_{N\sigma}^{\dagger} c_{N-1\sigma} + c_{N-1\sigma}^{\dagger} c_{N\sigma} \right) \quad (3.9)$$

で表される。 Λ はカットオフである。行列表示は、

$$\begin{aligned} &\langle i', M'|H_N|i, M\rangle \\ &= \Lambda^{\frac{1}{2}} E_{N-1} \delta_{MM'} \delta_{ii'} + \xi_N \sum_{\sigma} \left[\langle i'|c_{N\sigma}^{\dagger}|i\rangle \langle M'|c_{N-1\sigma}|M\rangle \theta_i \right. \\ &\quad \left. + \langle M'|c_{N-1\sigma}^{\dagger}|M\rangle \langle i'|c_{N\sigma}|i\rangle \theta_{i'} \right] \end{aligned} \quad (3.10)$$

となる。この行列を対角化して求めた n 番目の固有エネルギー・固有ベクトルをそれぞれ $E_n, |n\rangle$ と表す。この時、固有ベクトルは

$$|n\rangle = \sum_{i,M} A_{im}^n |i\rangle |M\rangle \quad (3.11)$$

で表される。 A_{im}^n は n 番目の固有値 E_n に対応する固有ベクトルの $4^N i + M$ 番目の成分を表す。次のステップで使うホッピング行列は前節と同様に計算でき、

$$\begin{aligned}\langle n' | c_{N\uparrow} | n \rangle &= \sum_M \left(A_{0M}^{n'} A_{1M}^n + A_{2M}^{n'} A_{3M}^n \right), \\ \langle n' | c_{N\downarrow} | n \rangle &= \sum_M \left(A_{0M}^{n'} A_{2M}^n - A_{1M}^{n'} A_{3M}^n \right)\end{aligned}\quad (3.12)$$

となる。ただし、

$$\begin{aligned}\langle 0 | c_{N\uparrow} | 1 \rangle &= 1, \langle 2 | c_{N\uparrow} | 3 \rangle = 1, \\ \langle 0 | c_{N\downarrow} | 2 \rangle &= 1, \langle 1 | c_{N\downarrow} | 3 \rangle = -1\end{aligned}\quad (3.13)$$

を用いた。(3.13) 式については各ステップで共通のため、使い回しが可能である。

3.1.3 物理量の計算

N ステップのハミルトニアン (3.9) 式は次のように表すことができる。

$$\begin{aligned}H_N = \Lambda^{\frac{N-1}{2}} &\left[\sum_{n=1}^{N-1} \Lambda^{-\frac{n-1}{2}} \xi_n \sum_{\sigma} (c_{n+1\sigma}^{\dagger} c_{n\sigma} + c_{n\sigma}^{\dagger} c_{n+1\sigma}) \right. \\ &\left. + \Lambda^{\frac{1}{2}} V \sum_{\sigma} (c_{1\sigma}^{\dagger} d_{\sigma} + d_{\sigma}^{\dagger} c_{1\sigma}) + \Lambda^{\frac{1}{2}} U n_{0\uparrow} n_{0\downarrow} + \Lambda^{\frac{1}{2}} \epsilon_d (n_{0\uparrow} + n_{0\downarrow}) \right]\end{aligned}\quad (3.14)$$

N ステップにおける状態密度を Z_N とすると、

$$\begin{aligned}Z_N &= \sum_n \exp \left(-\frac{E_n}{k_B T_N} \right) \\ &= \sum_n \exp \left(-E_n^{(N)} \right)\end{aligned}\quad (3.15)$$

となる。ここで、 $E_n^{(N)}$ は N ステップにおける NRG におけるエネルギースペクトルを表し、次式で定義される。

$$\tilde{E}_n^{(N)} \equiv \frac{E_n}{k_B T_N}\quad (3.16)$$

(3.15) 式から、 N ステップにおける固有エネルギーの期待値 $\langle E_N \rangle$ は、

$$\langle E_N \rangle = \frac{1}{Z_N} \sum_n E_n \exp(-\beta E_n)$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{Z_N} k_B T_N \sum_n \frac{E_n}{k_B T_N} \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T_N}\right) \\
\therefore \quad \frac{\langle E_N \rangle}{k_B T_N} &= \frac{1}{Z_N} \sum_n \frac{E_n}{k_B T_N} \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T_N}\right)
\end{aligned} \tag{3.17}$$

となる。ここで、NRG におけるエネルギー期待値を

$$\langle \tilde{E}_N \rangle \equiv \frac{\langle E_N \rangle}{k_B T_N} \tag{3.18}$$

で定義すると、

$$\langle \tilde{E}_N \rangle = \frac{1}{Z_N} \sum_n \tilde{E}_n^{(N)} \exp\left(-\tilde{E}_n^{(N)}\right) \tag{3.19}$$

となる。ここで、(2.38) 式より、

$$\langle \mathcal{H}_A \rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1 + \Lambda^{-1}}{2} D \Lambda^{-\frac{N-1}{2}} \langle H_N \rangle \tag{3.20}$$

となる。ここで、 $\langle H_N \rangle = \langle \tilde{E}_N \rangle$ より、

$$\begin{aligned}
\langle \mathcal{H}_A \rangle &= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1 + \Lambda^{-1}}{2} D \Lambda^{-\frac{N-1}{2}} \langle \tilde{E}_N \rangle \\
&= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1 + \Lambda^{-1}}{2} D \Lambda^{-\frac{N-1}{2}} \frac{1}{Z_N} \sum_n \frac{E_n}{k_B T_N} \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T_N}\right) \\
&= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1 + \Lambda^{-1}}{2} \frac{D \Lambda^{-\frac{N-1}{2}}}{k_B T_N} \frac{1}{Z_N} \sum_n E_n \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T_N}\right)
\end{aligned} \tag{3.21}$$

(3.21) 式の極限が収束するためには、

$$\frac{D \Lambda^{-\frac{N-1}{2}}}{k_B T_N} = \mathcal{O}(1) \tag{3.22}$$

となる必要がある。したがって、温度 T_N は

$$k_B T_N = D \Lambda^{-\frac{N-1}{2}} \tag{3.23}$$

と定義する必要がある。

エネルギーの自乗の期待値 $\langle E_N^2 \rangle$ は、

$$\langle E_N^2 \rangle = \frac{1}{Z_N} \sum_n E_n^2 \exp(-\beta E_n)$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{Z_N} k_B^2 T_N^2 \sum_n \frac{E_n}{k_B^2 T_N^2} \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T_N}\right) \\
\therefore \quad \frac{\langle E_N^2 \rangle}{k_B^2 T_N^2} &= \frac{1}{Z_N} \sum_n \frac{E_n^2}{k_B^2 T_N^2} \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T_N}\right)
\end{aligned} \tag{3.24}$$

となる。ここで、NRG におけるエネルギーの自乗の期待値 $\langle \tilde{E}_N^2 \rangle$ を、

$$\langle \tilde{E}_N^2 \rangle \equiv \frac{\langle E_N^2 \rangle}{k_B^2 T_N^2} \tag{3.25}$$

で定義すると、

$$\langle \tilde{E}_N^2 \rangle = \frac{1}{Z_N} \sum_n \left[E_n^{(N)} \right]^2 \exp\left(-E_n^{(N)}\right) \tag{3.26}$$

となる。

N ステップにおけるエントロピー S_N は次式で定義される。

$$S_N = k_B \ln Z_N + \frac{\langle E_N \rangle}{T_N} \tag{3.27}$$

NRG におけるエントロピーを

$$\tilde{S}_N \equiv \frac{S_N}{k_B} \tag{3.28}$$

で定義すると、

$$\tilde{S}_N = \frac{\langle E_N \rangle}{k_B T_N} + \ln Z_N = \langle \tilde{E}_N \rangle + \ln Z_N \tag{3.29}$$

となる。

N ステップにおける比熱 C_{VN} は、

$$\begin{aligned}
C_{VN} &= T_N \left(\frac{\partial S_N}{\partial T_N} \right) \\
&= T_N \frac{\partial}{\partial T_N} \left[k_B \ln Z_N + \frac{\langle E_N \rangle}{T_N} \right] \\
&= k_B T_N \frac{\partial}{\partial T_N} \ln Z_N + T_N \frac{\partial}{\partial T_N} \left(\frac{\langle E_N \rangle}{T_N} \right)
\end{aligned} \tag{3.30}$$

(3.30) 式第 1 項は、

$$\frac{\partial}{\partial T_N} \ln Z_N = \frac{1}{Z_N} \frac{\partial Z_N}{\partial T_N}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{Z_N} \frac{\partial}{\partial T_N} \sum_n \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T_N}\right) \\
&= \frac{1}{Z_N} \sum_n \frac{E_n}{k_B T_N^2} \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T_N}\right) \\
&= \frac{1}{Z_N T_N} \sum_n E_n^{(N)} \exp\left(-E_n^{(N)}\right) \\
&= \frac{\langle \tilde{E}_N \rangle}{T_N}
\end{aligned} \tag{3.31}$$

と計算できる。第 2 項は、

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial T_N} \left(\frac{\langle E_N \rangle}{T_N} \right) &= \frac{1}{T_N} \frac{\partial}{\partial T_N} \langle E_N \rangle + \langle E_N \rangle \frac{\partial}{\partial T_N} \frac{1}{T_N} \\
&= \frac{1}{T_N} \frac{\partial}{\partial T_N} \left[\frac{1}{Z_N} \sum_n E_n \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T_N}\right) \right] - \frac{1}{T_N^2} \langle E_N \rangle \\
&= \frac{1}{T_N} \frac{\partial}{\partial T_N} \left(\frac{1}{Z_N} \right) \sum_n \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T_N}\right) \\
&\quad + \frac{1}{Z_N T_N} \sum_n E_n \frac{\partial}{\partial T_N} \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T_N}\right) - \frac{1}{T_N^2} \langle E_N \rangle
\end{aligned} \tag{3.32}$$

となる。(3.32) 式第 1 項の偏微分に関して、

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial T_N} \left(\frac{1}{Z_N} \right) &= \frac{\partial}{\partial Z_N} \left(\frac{1}{Z_N} \right) \frac{\partial Z_N}{\partial T_N} \\
&= -\frac{1}{Z_N^2} \frac{\partial Z_N}{\partial T_N} \\
&= -\frac{1}{Z_N} \left(\frac{1}{Z_N} \frac{\partial Z_N}{\partial T_N} \right) \\
&= -\frac{1}{Z_N} \frac{\langle \tilde{E}_N \rangle}{T_N}
\end{aligned} \tag{3.33}$$

であるから、(3.32) 式は

$$\frac{\partial}{\partial T_N} \left(\frac{\langle E_N \rangle}{T_N} \right) = -\frac{\langle \tilde{E}_N \rangle}{Z_N T_N^2} + \frac{1}{Z_N T_N} \sum_n E_n \frac{\partial}{\partial T_N} \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T_N}\right) - \frac{\langle E_N \rangle}{T_N^2} \tag{3.34}$$

となる。(3.34) 式の第 2 項、第 3 項はさらに、

$$(\text{第 2 項}) = \frac{1}{Z_N T_N} \sum_n \frac{E_n^2}{k_B T_N^2} \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T_N}\right)$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{k_B}{Z_N T_N} \sum_n \left[E_n^{(N)} \right]^2 \exp \left(-E_n^{(N)} \right) \\
&= \frac{k_B}{T_N} \langle \tilde{E}_N^2 \rangle
\end{aligned} \tag{3.35}$$

$$\begin{aligned}
(\text{第 3 項}) &= \frac{1}{T_N^2} \sum_n E_n \exp \left(-\frac{E_n}{k_B T_N} \right) \\
&= \frac{k_B}{T_N} \sum_n \frac{E_n}{k_B T_N} \exp \left(-\frac{E_n}{k_B T_N} \right) \\
&= \frac{k_B}{T_N} \langle \tilde{E}_N \rangle
\end{aligned} \tag{3.36}$$

と計算できるので、(3.34) 式は、

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial T_N} \left(\frac{\langle E_N \rangle}{T_N} \right) &= -\frac{1}{Z_N} \frac{\langle \tilde{E}_N \rangle}{T_N^2} \sum_n E_n \exp \left(-\frac{E_n}{k_B T_N} \right) + \frac{k_B}{T_N} \left(\langle \tilde{E}_N^2 \rangle - \langle \tilde{E}_N \rangle \right) \\
&= -\frac{k_B}{Z_N T_N} \langle \tilde{E}_N \rangle \sum_n \frac{E_n}{k_B T_N} \exp \left(-\frac{E_n}{k_B T_N} \right) + \frac{k_B}{T_N} \left(\langle \tilde{E}_N^2 \rangle - \langle \tilde{E}_N \rangle \right) \\
&= -\frac{k_B}{T_N} \langle \tilde{E}_N \rangle \langle \tilde{E}_N \rangle + \frac{k_B}{T_N} \left(\langle \tilde{E}_N^2 \rangle - \langle \tilde{E}_N \rangle \right) \\
&= \frac{k_B}{T_N} \left(\langle \tilde{E}_N^2 \rangle - \langle \tilde{E}_N \rangle^2 - \langle \tilde{E}_N \rangle \right)
\end{aligned} \tag{3.37}$$

となる。(3.31) 式と (3.37) 式より、(3.30) 式は、

$$\begin{aligned}
C_{VN} &= k_B T_N \frac{\langle \tilde{E}_N \rangle}{T_N} + k_B \left(\langle \tilde{E}_N^2 \rangle - \langle \tilde{E}_N \rangle^2 - \langle \tilde{E}_N \rangle \right) \\
&= k_B \left(\langle \tilde{E}_N^2 \rangle - \langle \tilde{E}_N \rangle^2 \right)
\end{aligned} \tag{3.38}$$

となる。ここで、NRG における比熱を

$$\tilde{C}_{VN} \equiv \frac{C_{VN}}{k_B} \tag{3.39}$$

で定義すると、

$$\tilde{C}_{VN} = \langle \tilde{E}_N^2 \rangle - \langle \tilde{E}_N \rangle^2 \tag{3.40}$$

が成り立つ。

物理量 A に関する感受率 χ_A は、

$$\chi_A = \frac{1}{Z} \sum_{m,n} \frac{e^{-\beta E_n} - e^{-\beta E_m}}{E_m - E_n} |\langle m | (A - \langle A \rangle) | n \rangle|^2 \tag{3.41}$$

である。これより電荷感受率 χ_C は、

$$\begin{aligned}
\chi_C &= \frac{1}{Z} \sum_{m,n} \frac{e^{-\beta E_n} - e^{-\beta E_m}}{E_m - E_n} |\langle m | (Q - \langle Q \rangle) | n \rangle|^2 \\
&= -\frac{1}{Z} \sum_n \frac{\partial}{\partial E_n} (e^{-\beta E_n}) |Q_n - \langle Q \rangle|^2 \\
&= \frac{1}{T} \left[\frac{1}{Z} \sum_n Q_n^2 e^{-\beta E_n} - \frac{2\langle Q \rangle}{Z} \sum_n Q_n e^{-\beta E_n} + \langle Q \rangle^2 \frac{1}{Z} \sum_n e^{-\beta E_n} \right] \\
&= \frac{1}{T} [\langle Q^2 \rangle - 2\langle Q \rangle^2 + \langle Q \rangle] = \frac{1}{T} [\langle Q^2 \rangle - \langle Q \rangle^2]
\end{aligned} \tag{3.42}$$

となる。ここで、 $k_B \equiv 1$ とした。(3.42) 式の両辺に T を掛けると

$$T\chi_C = \langle Q^2 \rangle - \langle Q \rangle^2 \tag{3.43}$$

となる。スピン感受率 χ_S についても同様に計算でき、

$$T\chi_S = \langle S_z^2 \rangle - \langle S_z \rangle^2 \tag{3.44}$$

となる。ここで、 Q は half-filling を基準とした電荷を、 S_z は電子スピンの z 成分を表す。

3.2 プログラミング

3.2.1 プログラムの概要

数値繰り込み群の原理を学習し、対角化のサブルーチンを除くすべての数値繰り込み群のコードを自分で組んだ。おおまかな処理の手順を以下に示す (詳細は後述)。

1. 不純物サイトを厳密対角化により解く。固有ベクトルと対応する量子数からホッピング行列を計算する。
2. 得られた状態に対し、新たな状態を付加し基底を作る。
3. 得られた基底のうち、共通する量子数を持つものを集めてブロック行列を作る。ブロック行列の対角化を行い、固有値と固有ベクトルを求める。
4. 得られた固有値と固有ベクトル、およびそれらに対応する量子数を固有値をキーとしてソートする。この時、状態数が予め決めておいた N_{cut} よりも多ければ高エネルギー部分を破棄する。
5. 固有エネルギーから物理量 (温度、比熱、エントロピー、電気感受率、スピン感受率) を計算し記録する。
6. 次のステップで使用するホッピング行列を計算する。

7. これでステップの処理が終了し、次のステップの処理のため (2) へ戻る。

3.2.2 不純物サイトの固有状態とホッピング行列の計算

不純物サイトの固有状態とホッピング行列は手計算により固有状態を求めた。なお、パイエルス・アンダーソンモデルなどの不純物サイトの状態数が多数存在するモデルにおいては数値計算で対角化することにより固有状態を求める必要がある。ホッピング行列もプログラムを組んで計算する必要がある。このセクションは 0 ステップのみ実行される。

3.2.3 基底の作成

得られた固有状態に対し、新たに伝導帯の状態を付加することで基底を作成する。本研究では一軌道アンダーソンモデルを採用しているため、付加する状態は

$$|vac.\rangle, \quad |\uparrow\rangle, \quad |\downarrow\rangle, \quad |\uparrow\downarrow\rangle \quad (3.45)$$

の 4 状態が考えられる。不純物サイトの状態数を N_0 とすれば、新たな状態を付加した後の全状態数は $4N_0$ となる。このようにして作られた新たな基底を指定する量子数は電荷とスピンの z 成分である。よって、基底は電荷を Q 、スピンを S_z とすると、 $|Q, S_z\rangle$ で表すことができる。

3.2.4 ブロック行列の作成と対角化

得られた基底を用いて同じ量子数を持つ状態を集めることによりブロック行列を作る。ブロック行列の成分はアンダーソンモデルのハミルトニアンにより計算する。こうして作られたブロック行列をヤコビ法を用いて対角化すると固有エネルギーと固有ベクトルが得られる。

3.2.5 ソーティングと状態のカットオフ

得られた固有エネルギー、固有ベクトル、量子数を固有エネルギーをキーとして低エネルギー順にソートする。得られた固有状態の総数 N_{tot} が残す状態数の上限 N_{cut} を超えている場合、高エネルギーの状態をカットし、全状態数を N_{cut} とする。

3.2.6 物理量の計算

前節で計算した物理量の式の通り各物理量を計算する。得られた物理量はファイルに記録する。プログラム終了後すぐにデータを gnuplot でグラフ化できるように自動的に plt ファイルを作成するようにし、研究を効率化する工夫を行った。

3.2.7 ホッピング行列の計算

次のステップで使用するホッピング行列を計算する。この計算にはカットオフ後の固有状態を使用する。この計算は前節で計算したホッピング行列の式を用いる。これで一連の処理が終わり、次のステップの処理へ移行する。

3.2.8 不純物サイトの無い場合の計算

不純物サイトの振る舞いを見るためには、不純物サイトを含まないモデルの影響を考慮する必要がある。

4 アンダーソンモデルの解析結果

アンダーソンモデルの NRG による解析結果を示す。計算の条件は $N_{\text{cut}} = 1200$, $U = 1 \times 10^{-3}$, $\epsilon_d = -5 \times 10^{-4}$, $V = 1 \times 10^{-3}$, $\Lambda = 2.5$, $U_{\text{dc}} = 0$ であり、 U の符号が正負の場合の 2 通りの計算を行った。

4.1 $U > 0$ の場合

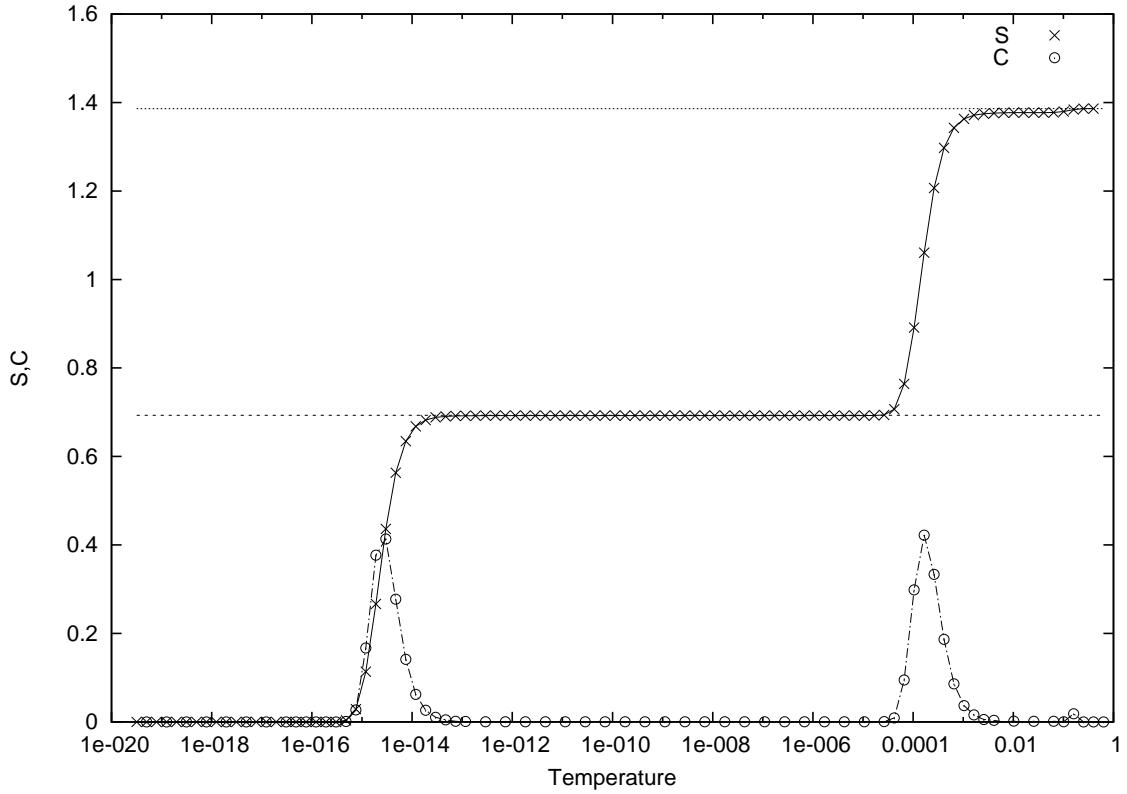


図 1 温度と比熱・エントロピーの関係

図 1 において、横軸は温度、縦軸はエントロピーまたは比熱である。また、グラフ中の横線は上から順に $\log 4$, $\log 2$ を表す。

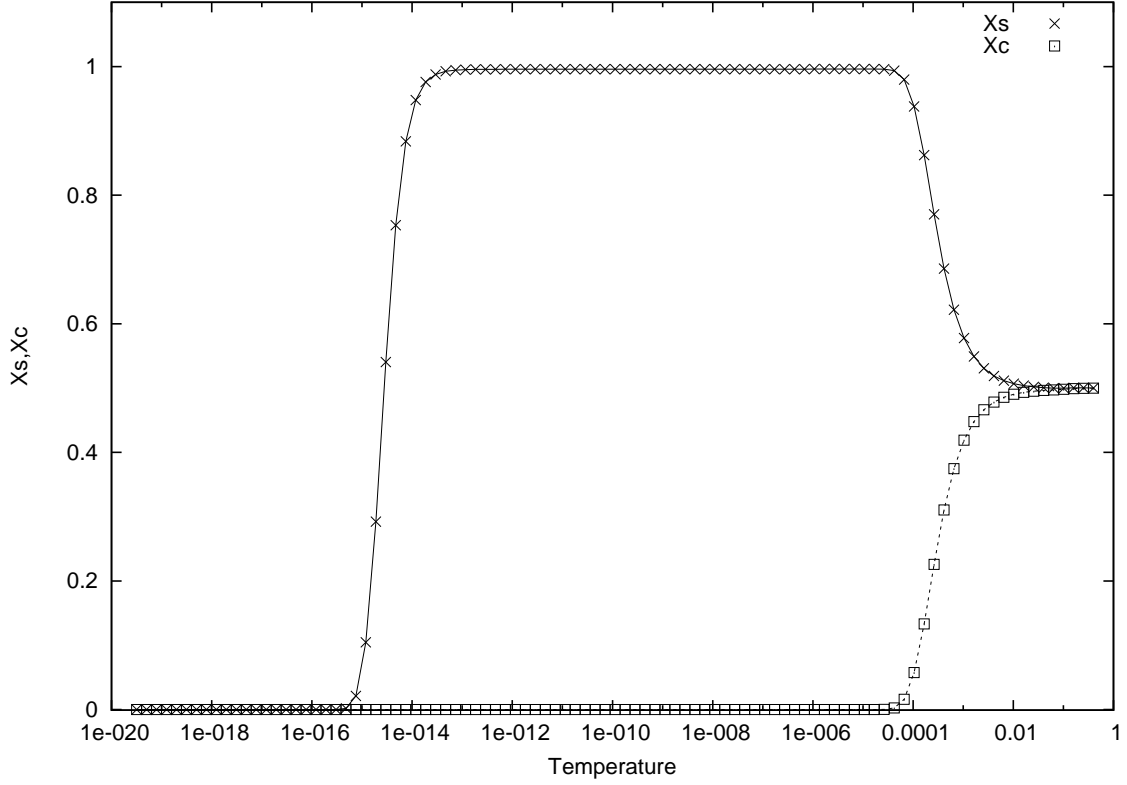


図 2 温度と電荷感受率・スピン感受率の関係

図 2 において、横軸は温度、縦軸は電荷感受率またはスピン感受率である。

計算結果の物理的意味について説明する。不純物サイトを次のように定義する。

$$\left. \begin{array}{l} |vac.\rangle \equiv |0\rangle \\ |\uparrow\rangle \equiv |1\rangle \\ |\downarrow\rangle \equiv |2\rangle \\ |\uparrow\downarrow\rangle \equiv |3\rangle \end{array} \right\} \quad (4.1)$$

(4.1) 式において、 $|vac.\rangle$ は不純物サイトに電子が存在しない状態、 $|\uparrow\rangle$ は不純物サイトに \uparrow スピンをもつ電子が 1 つ詰まった状態、 $|\downarrow\rangle$ は不純物サイトに \downarrow スピンをもつ電子が 1 つ詰まった状態、 $|\uparrow\downarrow\rangle$ は不純物サイトに \uparrow スピンと \downarrow スピンの電子が 1 つずつ詰まった状態を表す。

$U > 0$ の時の局所基底状態は $|1\rangle, |2\rangle$ であり、励起状態は $|0\rangle, |3\rangle$ である。系の温度が U のオーダーよりも高い場合、(4.1) 式の 4 状態は疑似的に縮退している。この時の局所エントロピーは $\log 4$ である (図 1 のエントロピーの最上段のプラトーに相当)。図 2 では χ_C, χ_S が共に 0.5 程度の値となっている区間に相当する。

系の温度が U のオーダーまで下がると、電荷の自由度が失われスピンの自由度が残る。

この時のエントロピーは $\log 2$ である (図 1 のエントロピーの中段のプラトーに相当)。図 2 では電荷の自由度が失われたことにより、分配関数が $Z = 4 \rightarrow 2$ となるため、 χ_S の値が 1 になっている。

系の温度がさらに下がり近藤温度に達すると、局所スピンの伝導電子のスピンのにより完全に遮蔽される。この時局所エントロピー $\log 2$ が放出され、シングレット状態が形成される。したがって、 $U > 0$ の時は伝統的なスピン近藤効果が現れたことが分かる。

4.2 $U < 0$ の場合

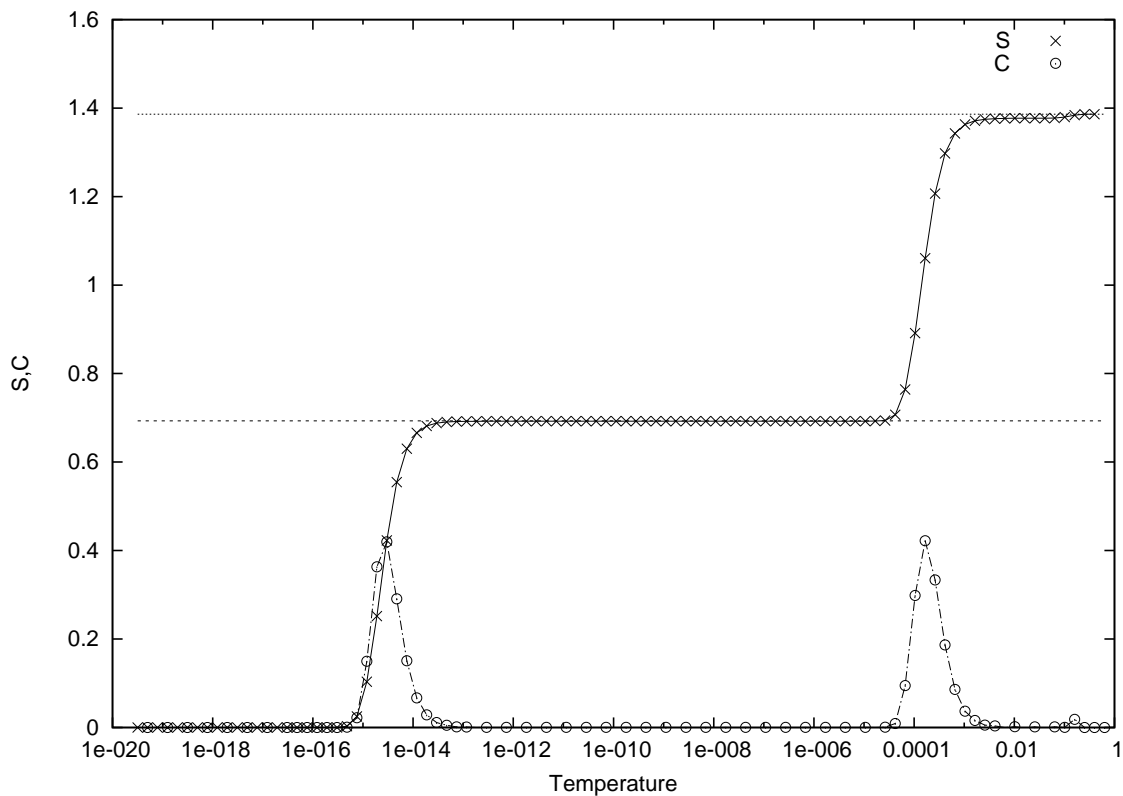


図 3 温度と比熱・エントロピーの関係

図 3 において、横軸は温度、縦軸はエントロピーまたは比熱である。また、グラフ中の横線は上から順に $\log 4, \log 2$ を表す。

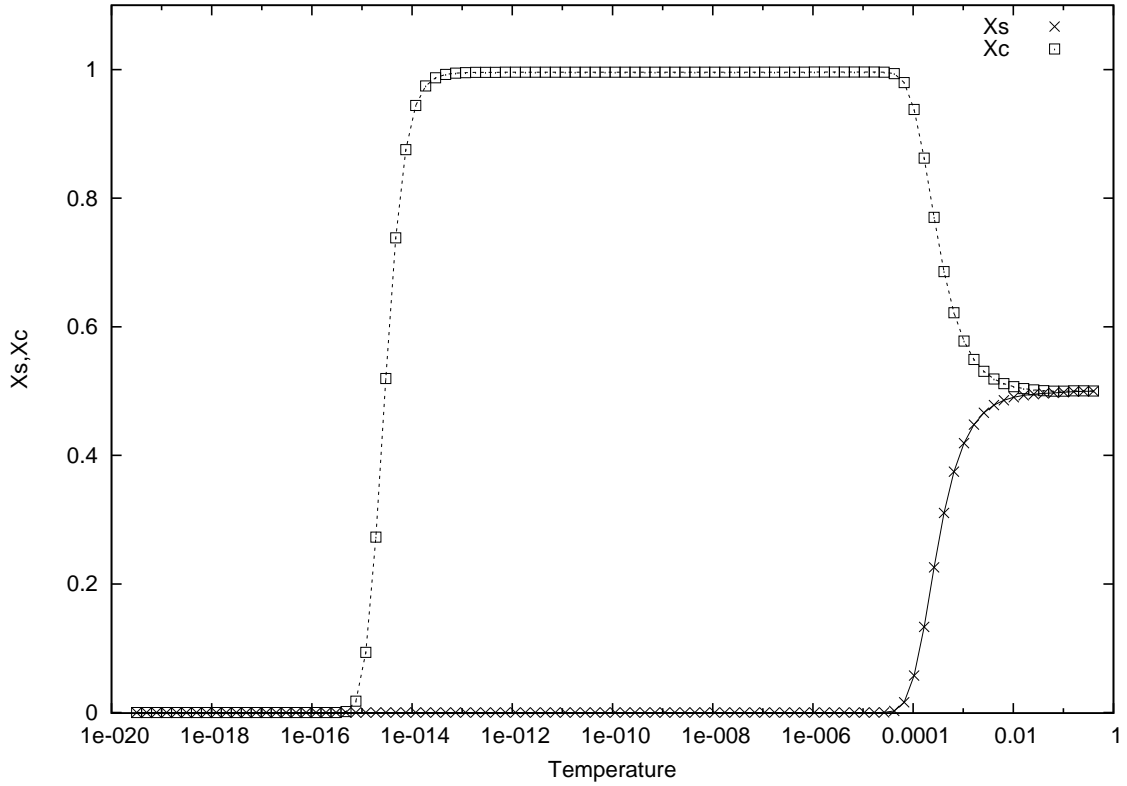


図 4 温度と電荷感受率・スピン感受率の関係

図 2 において、横軸は温度、縦軸は電荷感受率またはスピン感受率である。 $U < 0$ の時の局所基底状態は $|0\rangle, |3\rangle$ であり、励起状態は $|1\rangle, |2\rangle$ である。系の温度が U のオーダーよりも高い場合、(4.1) 式の 4 状態は疑似的に縮退している。この時の局所エントロピーは $\log 4$ である (図 1 のエントロピーの最上段のプラトーに相当)。

系の温度が U のオーダーまで下がると、スピンの自由度が失われ電荷の自由度が残る。この時のエントロピーは $\log 2$ である (図 1 のエントロピーの中段のプラトーに相当)。

系の温度がさらに下がり近藤温度に達すると、電荷の自由度が失われる。この時局所エントロピー $\log 2$ が放出される。したがって、 $U < 0$ の時は電荷近藤効果が現れたことが分かる。

$U > 0$ と $U < 0$ の各物理量のグラフはそれぞれ重ね合わせるとわずかにずれが生じている。これは Λ に対する N_{cut} の値が適切な値よりも小さいために生じた誤差の影響と考えられる。 $U > 0$ と $U < 0$ では電荷とスピンの自由度が入れ替わっただけであり、励起エネルギー、基底状態数、励起状態数は変化していないので、理論的にはグラフは一致

する。 N_{cut} をより大きな値にして計算すればグラフの誤差はさらに小さくなると考えられる。

4.3 U と T_K の関係

ハーフ・フィリングにおいて、 $V = 0.2, \Lambda = 2.5, N_{\text{cut}} = 1200$ として $U = 1 \sim 5$ の場合の計算を行い、比熱のピーク位置から T_K を決定した。以下の図 5 の点は、 $U = 0$ での T_K で規格化した値プロットしたものである。

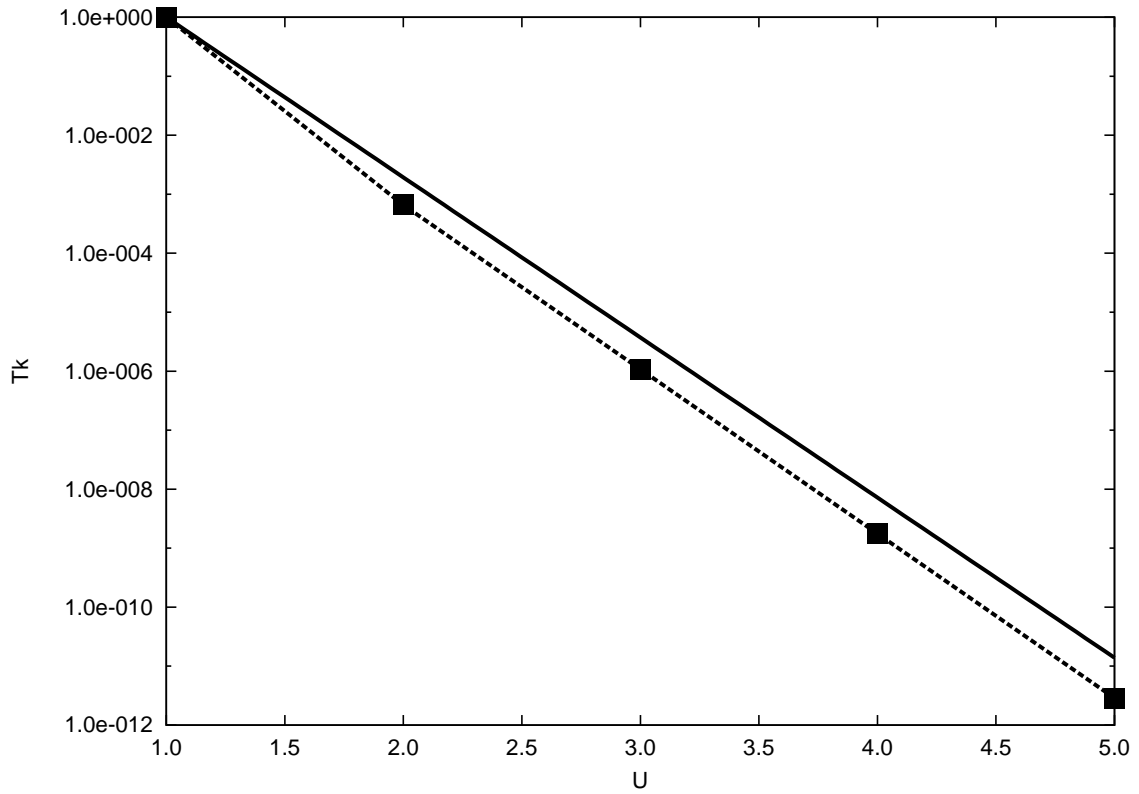


図 5 U と T_K の関係

s-d 模型による近藤温度 T_K は次式で表される。

$$T_K = D \exp\left(-\frac{1}{J\rho}\right) \quad (4.2)$$

ここで、 ρ は状態密度を表し、 $\rho = 1/2D$ である。また、 J は、

$$J = \frac{8V^2}{U} \quad (4.3)$$

と表される。 $D = 1$ としているので (4.2) 式は、

$$T_K = \exp\left(-\frac{U}{4V^2}\right) \quad (4.4)$$

となる。ここで、 $V = 0.2$ とし、 $U = 1$ における T_K で規格化したものが図 5 の実線である。計算値は理論値よりも少し下側にプロットされた。これは Λ に対して N_{cut} が小さすぎたこと、温度 T_N が離散的であること、比熱のピーク位置を近藤温度としたことの 3 つの要因による誤差であると考えられる。

5 まとめと展望

本研究では数値繰り込み群法を勉強してコードを開発し、 $U > 0$ と $U < 0$ の場合のアンダーソンモデルの近藤効果の解析を行った。結果は、 $U > 0$ の場合は伝統的なスピン近藤効果が、 $U < 0$ の場合は電荷近藤効果が表れた。また、 U と T_K の関係では、数値計算から得られた比熱のピーク位置から近藤温度 T_K を決定し、 $U = 1$ における T_K で規格化したものと $s-d$ 模型による近藤温度を同じく $U = 1$ における T_K で規格化したものとを比較した。結果は理論値が計算値よりも下側にプロットされた。これは Λ に対する N_{cut} が小さすぎたこと、温度 T が離散的であること、今回の T_K の定義と実際の T_K との誤差の3つの要因が考えられる。

U の符号による近藤効果の振る舞いの違いを物理的に説明することができた。したがって、今回開発した数値繰り込み群法のコードは物理的に正しく近藤効果を再現できたと考えられる。ただし、 T_K と U の関係に関する計算結果から、 N_{cut} を増やすべきであることと、 T_K の定義を変えるべきであることが分かった。

将来の展望としては、パイエルスフォノンを考慮したアンダーソンモデルの近藤効果について研究する予定である。このモデルはカゴ状構造物質を想定している。この物質はカゴ状構造内に原子を含み、この原子は非調和振動（ラットリング）している。フォノンはラットリングにより散乱され、熱伝導性が低くなる。パイエルスフォノンはこのラットリングの効果を取り入れる目的で導入する。カゴ状構造物質は低熱伝導率かつ高電気伝導率が期待されるために高性能の熱電変換素子を開発できる可能性を持つ。そこで本研究で開発した数値繰り込み群法のプログラムを用いてカゴ状構造物質の熱電性能が向上する条件を探る予定である。

謝辞

本研究を行うにあたり、多大な時間を割き指導して下さいました堀田先生に感謝いたします。また、様々な議論や意見を下さった研究室の皆様にも感謝いたします。そして、研究生活を支えてくれた家族に感謝します。

参考文献

- [1] 近藤 淳 「金属電子論 -磁性合金を中心として-」 裳華房
- [2] 上田和夫, 大貫惇睦 著 「重い電子系の物理」 裳華房
- [3] H.R.Krishna-murthy, J.W.Wilkins, and K.G.Wilson
- [4] 山田 耕作 「電子相関」 岩波書店 Phys. Rev. B 1003(1980)